

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-216971

(43)Date of publication of application : 02.08.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

C09K 11/06

H05B 33/12

H05B 33/14

(21)Application number : 2001-011354

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.2001

(72)Inventor : ISHII MASAHIKO

NODA KOJI

MIURA ATSUSHI

OWAKI TAKESHI

TAGA YASUNORI

OKADA HISASHI

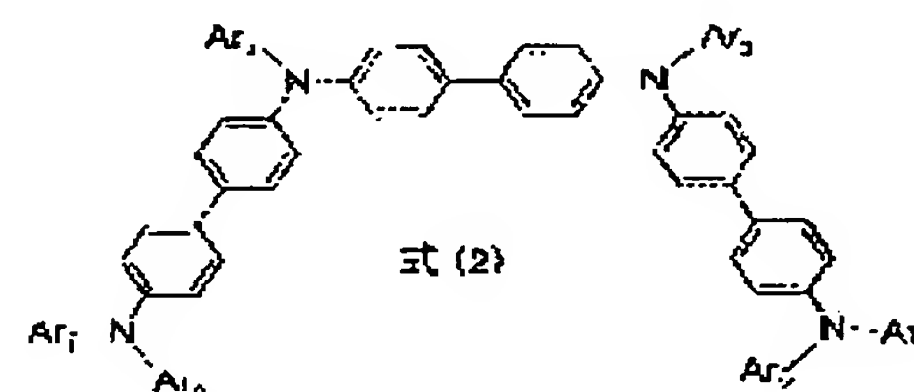
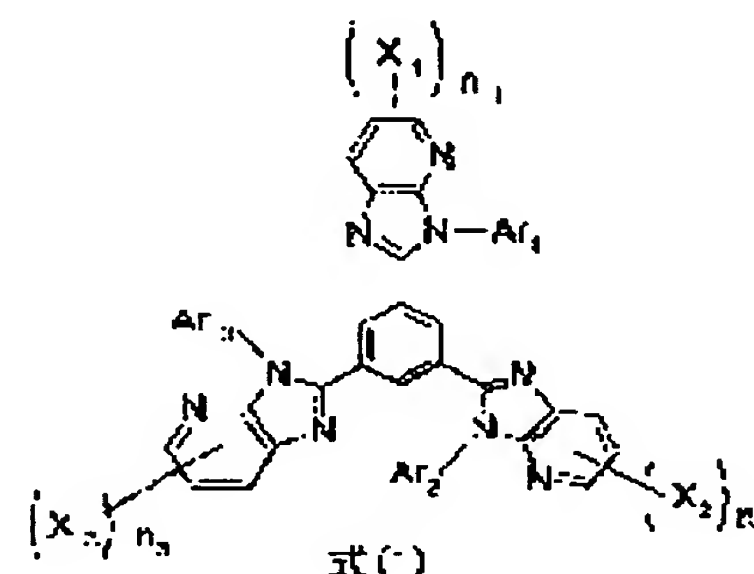
IGARASHI TATSUYA

(54) ORGANIC ELECTRIC FIELD LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a superior blue or white light emitting organic EL element.

SOLUTION: This has at least a positive hole transfer layer and a blue light-emitting layer and electron transfer layer between a positive electrode and a negative electrode, and as for the electron transfer layer, a compound shown in the formula (1) is used, and as for the positive hole transfer layer, a compound shown in the formula (2) is used. As for the compound of the electron transfer layer, HOMO level is deeper than that of light-emitting material of adjacent blue light-emitting layer, and this offers a superior positive hole block function. Therefore, the highly efficient blue light emitting element having a high color purity is obtained, and by combining with a light-emitting layer of complementary color to the blue color such as yellow, the superior white light-emitting element is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-216971

(P2002-216971A)

(43) 公開日 平成14年8月2日(2002.8.2)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|-------------------------------|-------|---------------|-------------|
| H 0 5 B 33/22 | | H 0 5 B 33/22 | B 3 K 0 0 7 |
| | | | D |
| C 0 9 K 11/06 | 6 9 0 | C 0 9 K 11/06 | 6 9 0 |
| H 0 5 B 33/12 | | H 0 5 B 33/12 | C |
| 33/14 | | 33/14 | B |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2001-11354(P2001-11354)

(22) 出願日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
地の1

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 石井 昌彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

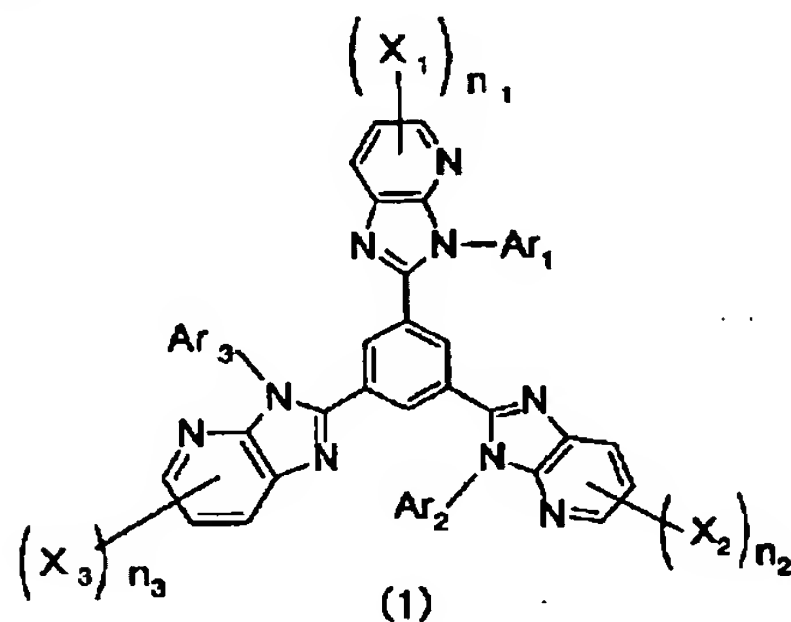
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

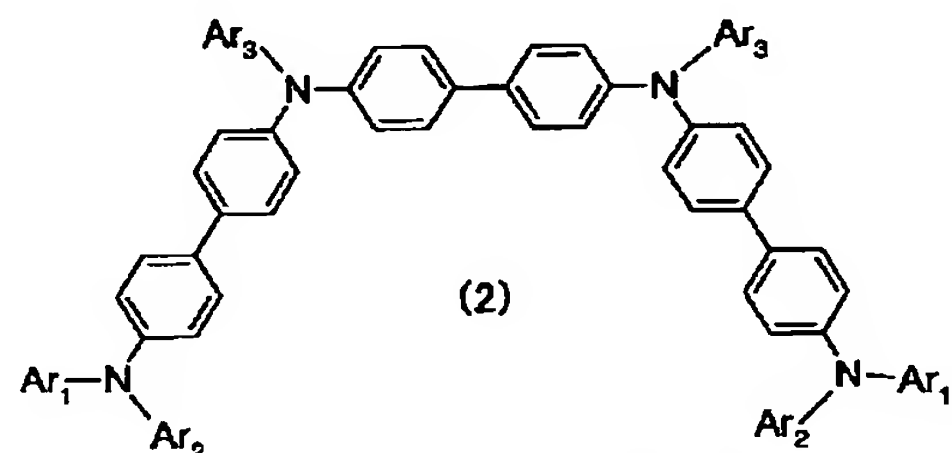
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 優れた青色又は白色発光有機EL素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極との間に、少なくとも正孔輸送層及び青色発光層及び電子輸送層を有し、電子輸送層は化学式(1)



で示される化合物、正孔輸送層には、化学式(2)



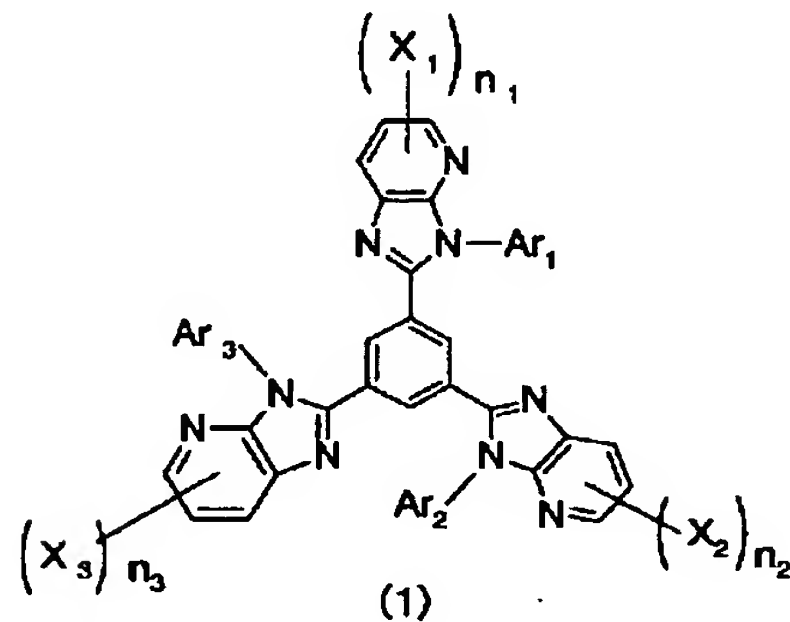
で示される化合物を用いる。上記電子輸送層の化合物はHOMO準位が隣接する青色発光層の発光材料のHOMO準位より深く、優れた正孔ブロック機能を発揮する。よって、高効率かつ色純度の高い青色発光素子が得られ、青色と補色関係にある黄色などの発光層と組み合わせることで優れた白色発光素子が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極間に、少なくとも、正孔輸送層、有機発光層及び有機電子輸送層を備える有機電界発光素子であって、

前記電子輸送層に、下記化学式(1)

【化1】

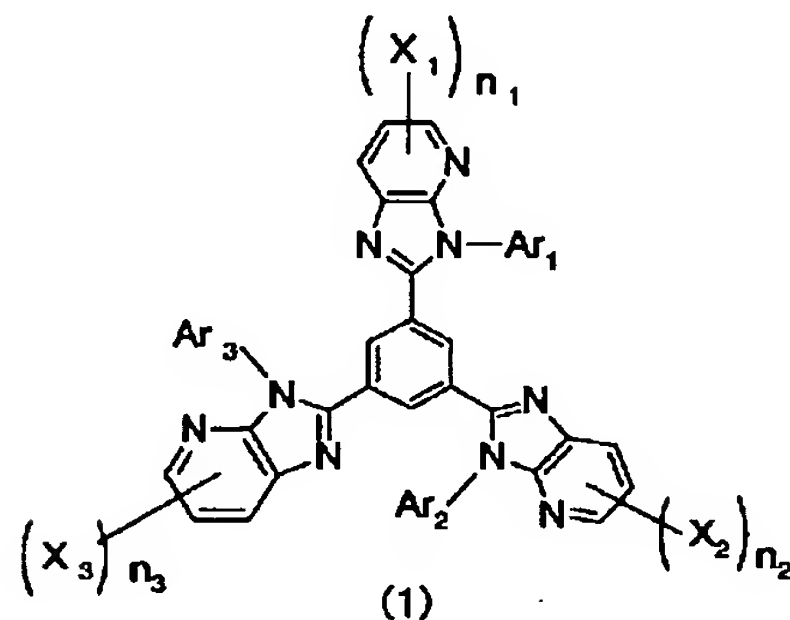


(但し、式中、Ar₁、Ar₂及びAr₃は、それぞれアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表し、X₁、X₂及びX₃は、それぞれ所定置換基を表し、n₁、n₂及びn₃は、それぞれ0～3の整数を表す。)で表される有機化合物を含有し、前記素子の発光波長ピークが400nm～500nmであることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 電極間に、少なくとも、正孔輸送層、有機発光層及び有機電子輸送層を備える有機電界発光素子であって、

前記電子輸送層に、下記化学式(1)

【化2】



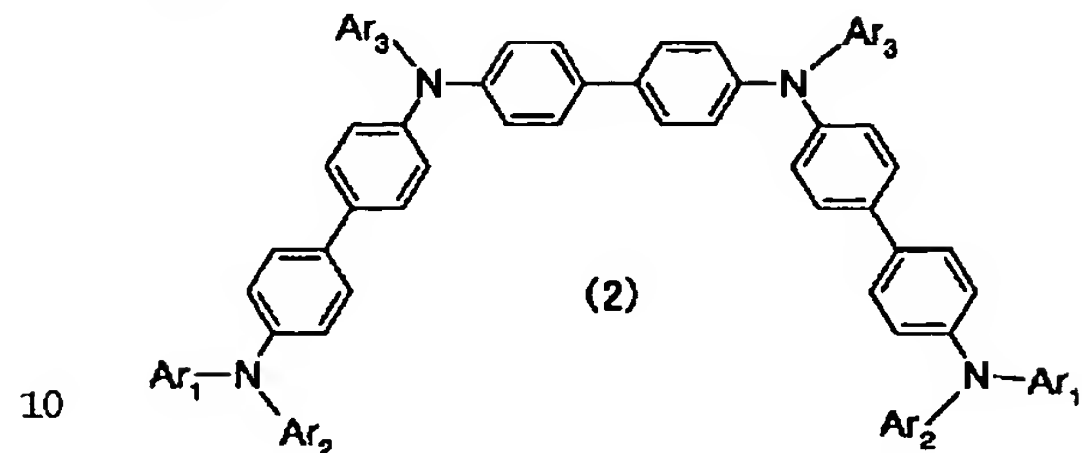
(但し、式中、Ar₁、Ar₂及びAr₃は、それぞれアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表し、X₁、X₂及びX₃は、それぞれ所定置換基を表し、n₁、n₂及びn₃は、それぞれ0～3の整数を表す。)で表される有機化合物を含有し、前記素子は、発光波長ピークが400nm～500nmの青色発光と、発光波長ピークが550nm～600nmの黄色～橙色発光との補色により白色発光を得ることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の有機電界

発光素子であって、

前記正孔輸送層に、下記化学式(2)

【化3】



(但し、式中、Ar₁、Ar₂及びAr₃は、それぞれアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表す。)で表される有機化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 請求項2に記載の有機電界発光素子において、

前記有機発光層は、発光波長ピークが550nm～600nmの黄色～橙色発光を示す発光層と、発光波長ピークが400nm～500nmの青色発光を示す発光層との積層構造を備え、該発光層と前記電極の内の陰極との層間に前記電子輸送層が設けられていることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子、特に青色又は白色発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)は、省電力に有利であり、高視野角かつ高輝度発光が可能であるという特性を備えており、次世代平面ディスプレイ素子や、その平面光源として注目されている。

【0003】このような有機EL素子において、白色発光を実現することは、表示パネルの多色化、フルカラー化の要求や、また白色発光そのものを表示光とする、さらには液晶ディスプレイ等のバックライトへのニーズにこたえるためには非常に重要である。

【0004】有機EL素子において、白色発光を達成するためには、(i) R、G、Bの3波長からの各発光光を用いる方法、(ii) 青+黄色～橙色、又は青緑+赤の2波長の補色関係にある光を合成する方法がある。

【0005】また、上記(i)の3波長方式の場合、(i-a) R、G、B各色の発光層を積層する方法と、(i-b) R、G、Bの各蛍光色素を発光層中に同時にドーブする方法とがある。

【0006】(i-a)の方法では、駆動に伴う白色ELスペクトルの変化による色ずれや再結合ゾーンが複数の層にまたがるために発光効率が低いという問題がある。(i-b)の方法では、さらに用いる有機発光材料

について、高分子系と低分子系とに分けられる。高分子系発光材料の場合、発光層用材料としての塗布液を調整する段階で、各色の蛍光色素を塗布液中に混合することにより白色を得るが、色素混合の制御が困難なため発光効率および駆動安定性が実用には遠い。低分子系発光材料の場合、真空蒸着法により各色の蛍光色素を同一発光層中にドーピングすることは可能であるが、同時に多数の蒸着源の蒸着速度を制御して各色素のドーピング量を調整しなければならず、このような制御は実際の量産には不向きである可能性が高い。

【0007】次に、上記(ii)のように2波長の補色を用いる場合には、各色の発光層を2層積層する方法と、一つの発光層で2色の発光を得る方法がある。いずれの方法においても、3色の発光層を積層する方法に比べて、白色の色ずれが起きにくく、かつ、発光効率が高いという利点を有する。

【0008】しかし、上記2色の補色を利用する場合において、青緑と赤色の組み合わせを採用すると、現在提案されている多くの赤色色素では、正孔輸送層中にドーピングして用いる場合に、その蛍光ピークが短波長側にシフトしてしまう。従って、赤色発光が得られなくなり、結果として白色の色ずれが発生するという問題がある。

【0009】黄色で安定な発光を示すことが知られているルブレンを用いることで実用的な耐久性を有する素子を得ることができる。このルブレンを用いて白色発光素子を得るためには、同時に純度の高い青色発光が要求される。しかし、しばしば青色発光層と接する電子輸送層にAlqが用いられるため、この電子輸送層のAlqに起因した緑色発光が生じてしまい、純度の高い青色発光を得ることができなかった。このため、色ずれなく白色発光を実現することも難しかった。

【0010】特開平7-41759号公報、特開平11-204259号公報、特開平11-273876号公報には、青色発光層と電子輸送層との間に正孔ブロッキング層を設けることで、正孔の電子輸送層中への流入を抑制し、再結合が発光層のみで高率よく起きるようにして青色の純度を向上させることについて開示がある。また、正孔ブロッキング層を挿入した白色発光素子についても特開平11-329734号公報に開示されている。

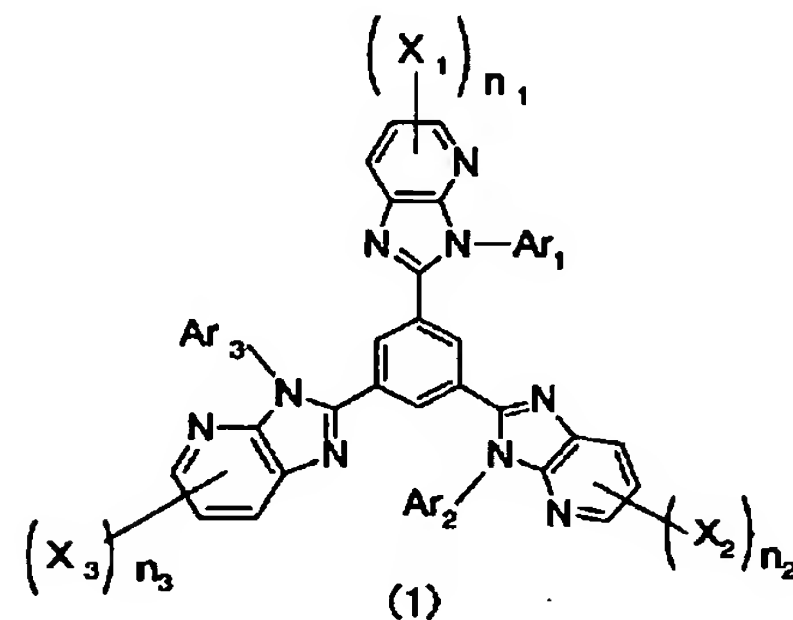
【発明が解決しようとする課題】しかし、例えば正孔ブロッキング材料として特開平11-204259号公報に開示されているバソクブロイン(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)等は、Tsutsuiらによってその不安定性が指摘されているように(Jpn. J. Appl. 38(1999) L15029)、従来開示されている正孔ブロッキング材料は、ガラス転移温度が低いなど、化学的に不安定なものが多かった。このため、これらの正孔ブロッキング材料を用いた素子では、十分な耐久性が得られないという問題がある。

【0011】本発明は、上記課題を解決するためになされてものであり、発光効率が高くかつ色純度の高い青色発光、或いは他の補色との組み合わせにより白色発光を示し、耐性の高い有機EL素子を実現することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、電極間に、少なくとも、正孔輸送層、有機発光層及び有機電子輸送層を備える有機電界発光素子であって、前記電子輸送層に、下記化学式(1)

【化4】



(但し、式中、Ar₁、Ar₂及びAr₃は、それぞれアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表し、X₁、X₂及びX₃は、それぞれ所定置換基を表し、n₁、n₂及びn₃は、それぞれ0~3の整数を表す。)で表される有機化合物を含有し、前記素子の発光波長ピークが400nm~500nmであることを特徴とする。

【0013】以上のように化学式(1)で表される有機化合物を電子輸送層に用いることで、この電子輸送層は、高い電子輸送性を示す。さらに、この有機化合物は、最高占有分子軌道(HOMO)準位と最低非占有分子軌道(LUMO)準位の差が大きいため、高い正孔ブロック機能を発揮する。

【0014】電子輸送材料として一般的なAlqを用いた場合、このAlqは正孔ブロック機能が低いため正孔が発光層中で再結合しきらずに電子輸送層中にも流入し電子と再結合するため、電子輸送層から緑色発光も生じてしまう。しかし、上記化学式(1)で表される有機化合物を電子輸送層として用いた場合には、青色発光色の効率が増すと共に、青色の色純度を向上させることが可能となる(緑色発光成分が低減する)。さらに、補色関係にある赤色より波長の短い黄色~橙色発光と上記高色純度の青色発光とを組合せることで、良好な白色発光を得ることができる。また、本発明では、別途正孔ブロッキング層を設けなくとも、正孔が電子輸送層へ流入することを防止でき、効率よく発光層中で電子と正孔とを再結合させることができる。

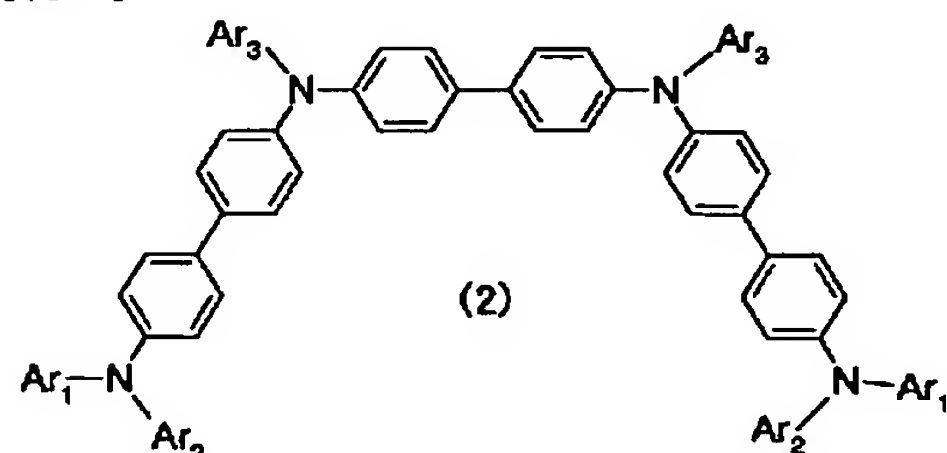
【0015】本発明の他の特徴は、電極間に、少なくとも、正孔輸送層、有機発光層及び有機電子輸送層を備え

る有機電界発光素子であって、前記電子輸送層に、上記化学式(1)、(但し、式中、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 は、それぞれアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表し、 X_1 、 X_2 及び X_3 は、それぞれ所定置換基を表し、 n_1 、 n_2 及び n_3 は、それぞれ0~3の整数を表す。)で表される有機化合物を含有し、前記素子は、発光波長ピークが400nm~500nmの青色発光と、発光波長ピークが550nm~600nmの黄色~橙色発光との補色により白色発光を得ることである。

【0016】本発明の他の特徴は、上記有機EL素子において、前記有機発光層は、発光波長ピークが550~600nmの黄色~橙色発光を示す発光層と、発光波長ピークが400~500nmの青色発光を示す発光層との積層構造を備えることである。このような補色関係にある色の光を発する発光層を積層し、かつ上述のように高い正孔ブロッキング能力を備えた電子輸送層を設けることで、高効率かつ色ずれなく白色発光を得ることができる。

【0017】また、本発明の他の特徴は、上述の前記正孔輸送層が下記化学式(2)

【化5】



(但し、式中、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 は、それぞれアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表す。)で表される有機化合物を含有することである。

【0018】このような有機化合物を正孔輸送層に用い、かつ、電子輸送層として上記化学式(1)に示す有機化合物を用いることで、陽極からの正孔を効率的に発光層に注入し、かつ陰極からの電子を効率的に発光層に注入でき、さらに発光層に注入された正孔を電子輸送層がブロックするので正孔が陰極に到達して失われることが防止できる。従って、色純度を高めると共に高輝度、高効率発光を実現することが可能なる。また、さらに、上記化学式(1)の化合物も、化学式(2)の化合物も薄膜化した場合の耐熱性が高く、化学式(1)の化合物を電子輸送層に用い、かつ化学式(2)の化合物を正孔輸送層として用いることで素子の耐熱温度を格段に向上させることが可能となる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態(以下実施形態という)を、図面に従って説明する。

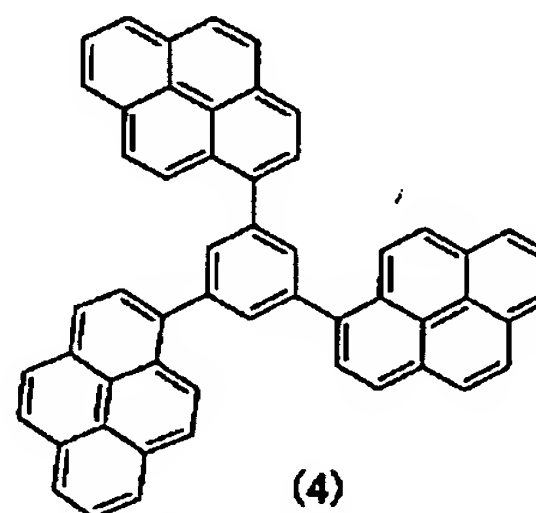
【0020】<実施形態1>図1は実施形態1に係る青色発光を示す有機EL素子の断面構成を示している。図

1において、ガラスなどの透明基板10の上に透明電極としてITO(Indium Tin Oxide)等を用いた陽極12が形成され、その上に多層構造の有機化合物層200が形成され、この有機化合物層200の上に金属材料として、例えばLiFとAlを用いて陰極14が形成されている。本実施形態に係る有機EL素子では、有機化合物層200は、少なくとも、正孔輸送層22と、発光波長ピークが400~500nmの青色の発光を示す青色発光層26及び電子輸送層28が陽極12の上に順に積層された多層構造を備える。なお、図1に示すように陽極12と正孔輸送層22との間に、さらに、正孔注入層20を備えていてもよい。

【0021】また、電子輸送層28は、後述する一般式(1)で表され、電子輸送機能だけでなく、正孔ブロック機能を備えた有機化合物を含有する。

【0022】青色発光層26は、400~500nmの青色発光材料であれば特に限定されない。一例としては、下記化学式(4)

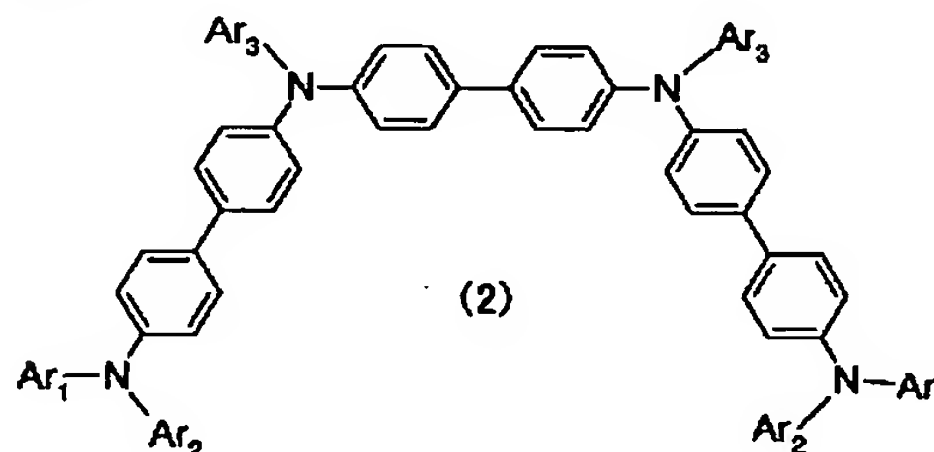
【化6】



に示されるような化合物が採用できる。本実施形態では、電子輸送層28に上記のように式(1)で示される有機化合物を採用しているため、通常用いられる青色発光材料よりも、電子輸送層28のHOMO準位が深く、青色発光層26からの正孔をブロックすることが可能となり、発光層26における発光効率、発光色純度を向上させることが可能となる。

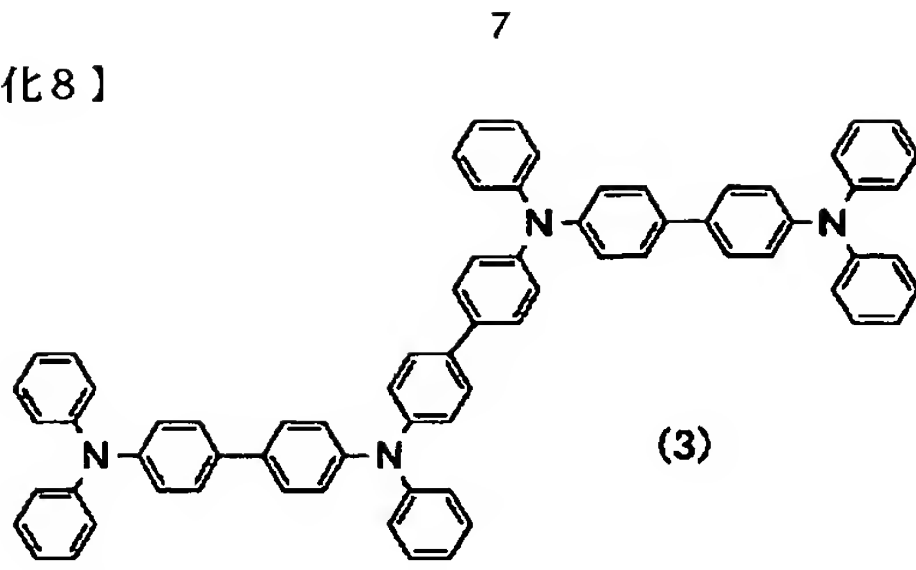
【0023】次に、本実施形態において、正孔輸送層22は、下記一般式(2)

【化7】



(但し、式中、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 は、それぞれアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表す。)で表される有機化合物を含有する。一例として、この化合物は、下記化学式(3)

【化8】



に示されるようなTPTEが採用可能である。この化合物は、正孔輸送能力が高いので、発光層26に効率的に正孔を供給することができ、発光層26での発光効率向上に寄与する。また化学式(1)に示す化合物を電子輸送層、化学式(2)に示す化合物を正孔輸送層に用いることにより、素子の耐熱性向上を達成することができる。

【0024】また、本実施形態において、正孔注入層20を陽極12と正孔輸送層22との間に設ける場合、例えばCuPc(銅フタロシアニン)等が採用可能である。

【0025】陰極14としては、例えばLiFとAlの積層電極を用いることができる。もちろん、材料はこれらには限られない。またアルカリフッ化物、アルカリ酸化物あるいは金属をドーブした有機層を電子注入層として陰極14と電子輸送層28との間に形成してもよい。

【0026】以上のような構成により、本実施形態の有機EL素子は、青色発光層26に対し、陽極12からホール注入層20及びホール輸送層22を介して正孔が注入され、陰極14から電子輸送層28を介して電子が注入される。上述のように本実施形態1において電子輸送層28は正孔ブロック機能を備えているので、陽極12から発光層に到達した正孔は電子輸送層28を通り抜けることができず、陰極14に到達して失われることがない。従って、発光層24及び26に注入された電子と正孔とはこの各発光層24及び26中で効率的に再結合することができる。そして再結合によって、青色発光化合物が励起され400nm～500nmの色純度の高い青色光が素子から射出される。

【0027】なお、電子輸送層28は、上記化学式

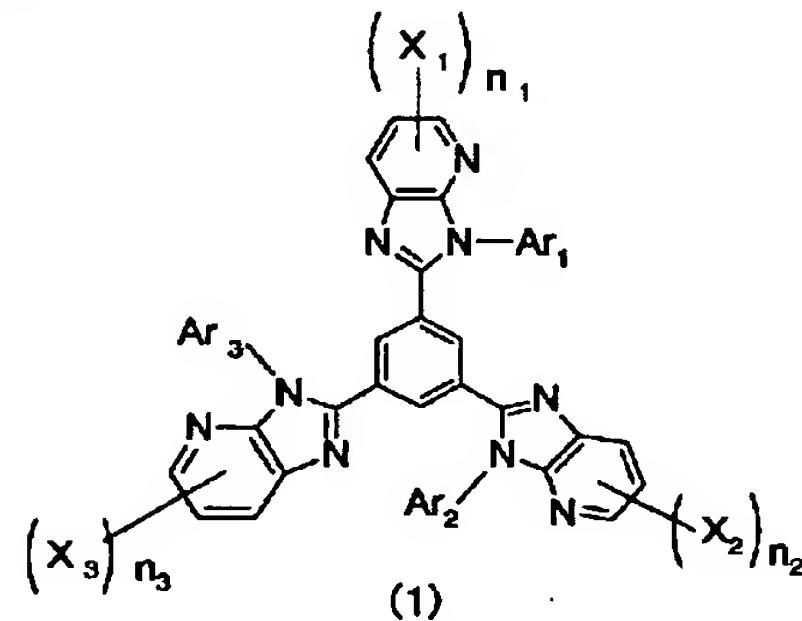
(1)に示す化合物を用いることで、特別に正孔ブロッキング層を形成することなく、優れた青色発光素子を実現できる。しかし、これにかぎらず、この化学式(1)の化合物を用いた層と、他の材料の多層構造からなる電子輸送層としてもよい。つまり、この化学式(1)の化合物層を電子輸送性の正孔ブロッキング層として用い、その上層にAlq等の電子輸送層を形成してもよい。

【0028】また、この化学式(1)に示す有機化合物は、そのガラス転移温度が130℃以上であるため、有機薄膜として素子に用いた場合に、十分な耐久性を発揮し、素子の耐久性向上に寄与できる。

8

【0029】(化学式(1)の化合物)本実施形態1において、上記電子輸送層28に用いる化学式(1)

【化9】



で示される有機化合物は、具体的には、以下のような構成をとることができる。まず、式(1)において、Ar₁、Ar₂及びAr₃は、それぞれアリール基又は芳香族ヘテロ環基を表し、X₁、X₂及びX₃は、それぞれ所定置換基を表し、n₁、n₂及びn₃は、それぞれ0～3の整数を表す。

【0030】Ar₁、Ar₂およびAr₃は、それぞれアリール基または芳香族ヘテロ環基を表す。

【0031】Ar₁、Ar₂、Ar₃で表されるアリール基は同一または互いに異なってもよく、好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、更に好ましくは炭素数6～18のアリール基であり、例えばフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ビレニルなどが挙げられる。

【0032】Ar₁、Ar₂、Ar₃で表される芳香族ヘテロ環基は、同一または互いに異なってもよく、好ましくは5員環または6員環の芳香族ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子としてN、O、S原子の少なくとも一つを含むものであり、更に好ましくはN原子を少なくとも一つ含むものであり、特に好ましくはN原子を少なくとも一つ含む炭素数2～12の芳香族アゾール基である。

【0033】上記芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばフリル、チエニル、イミダゾリル、ピリジル、ピリミジル、キノリル、イソキノリル、フタラジル、ナフチリジル、キノキサリルなどが挙げられ、好ましくはピリジル、キノリル、イソキノリルであり、より好ましくはキノリルである。

【0034】Ar₁、Ar₂、Ar₃で表されるアリール基または芳香族ヘテロ環基は、更に他の環と縮環してもよく、また置換基を有してもよい。この置換基としては、以下が採用可能である。アルキル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル、エチル、i s o -ブチル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロブチル、

シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニロキシ、1-ナフチロキシ、2-ナフチロキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニロキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭

素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。))などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には連結して環を形成してもよい。

【0035】次に、Ar₁、Ar₂、Ar₃の置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリーロ

キシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、芳香族ヘテロ環基である。

【0036】式(1)において、 X_1 、 X_2 および X_3 は、それぞれ置換基を表し、同一または互いに異なっても良い。 X_1 、 X_2 、 X_3 で表される置換基としては、例えば Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい範囲も同様である。

【0037】さらに、式(1)において、 n_1 、 n_2 および n_3 は、それぞれ0～3の整数を表し、好ましくは0、1、2であり、より好ましくは0、1であり、更に好ましくは0である。また、 n_1 、 n_2 、 n_3 が2または3の場合、複数の X_1 、 X_2 、 X_3 はそれぞれ同一または互いに異なっても良い。

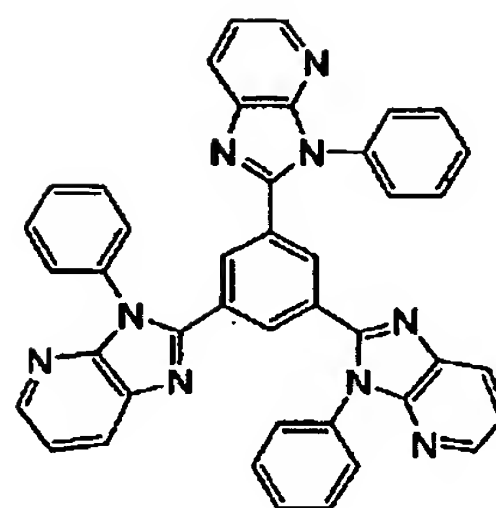
【0038】以上のような化学式(1)で表される化合物の具体例は次の通りである。但し、以下の具体例に限定されるものではない。

【0039】

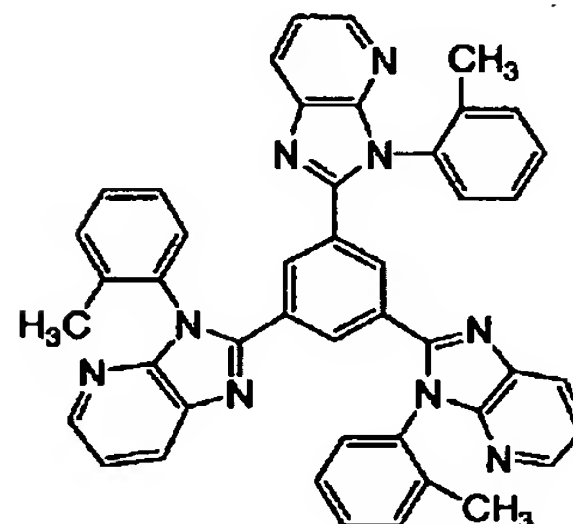
【化10】

30

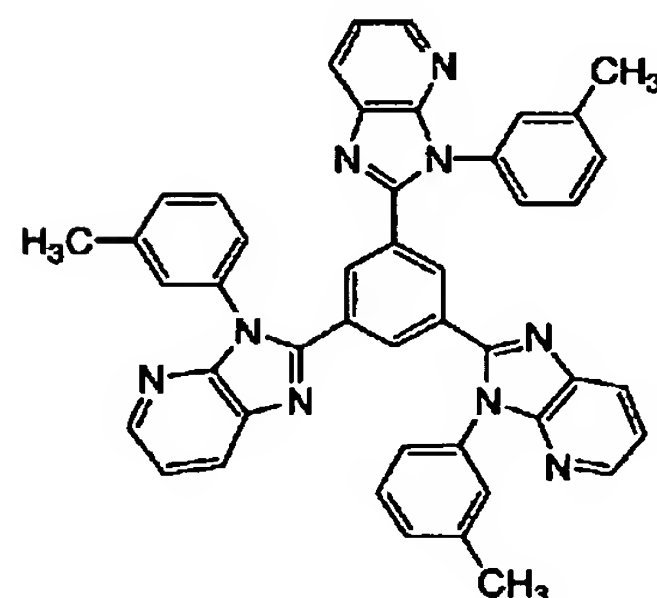
【化11】



(I)



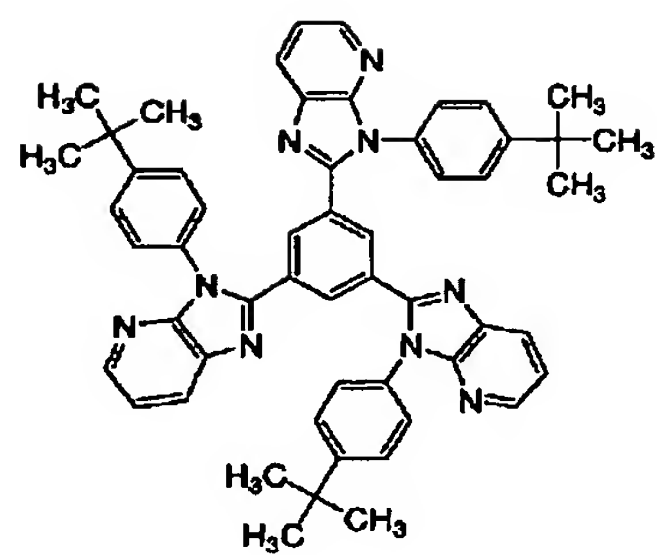
(II)



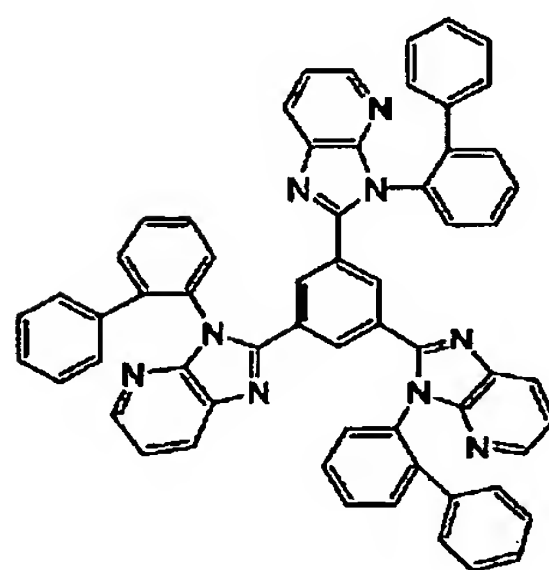
(III)

(8)

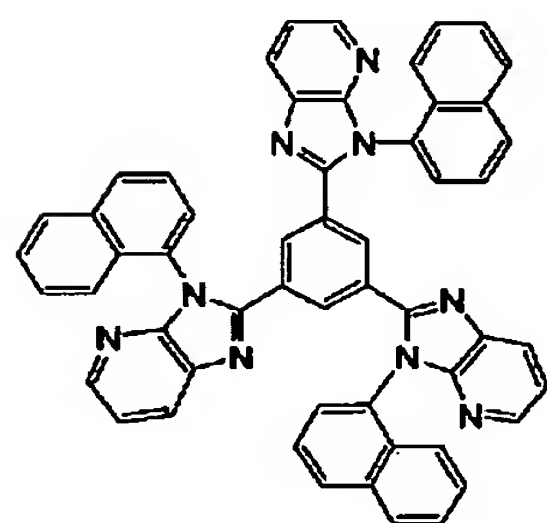
13



(iv)

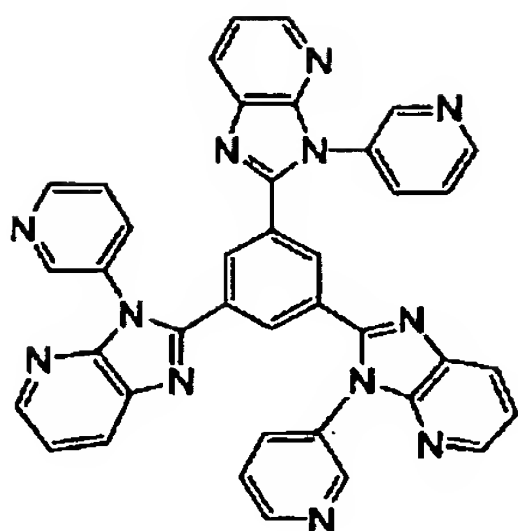


(v)

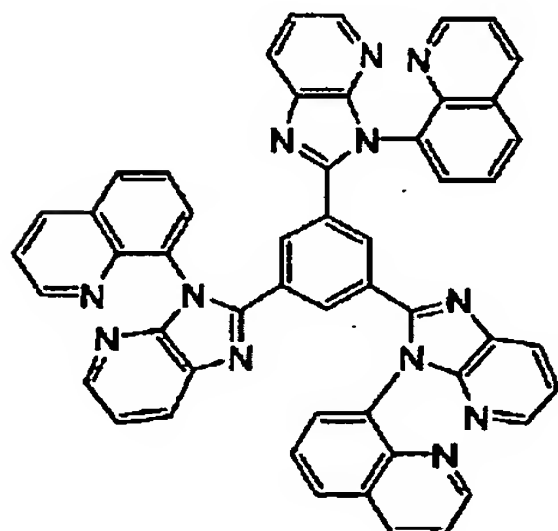


(vi)

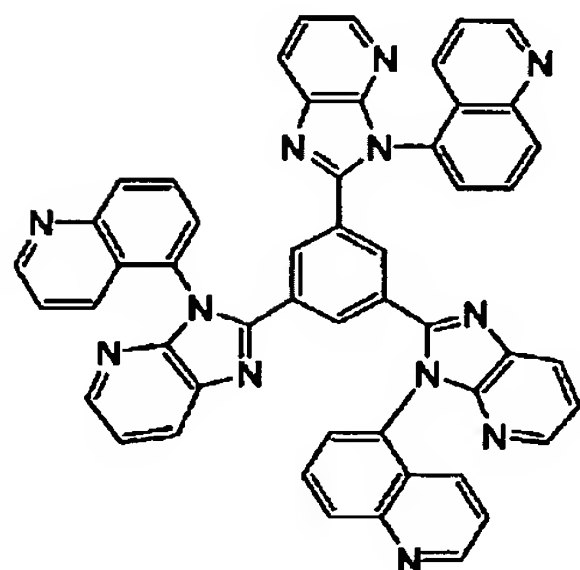
【化12】



(vii)

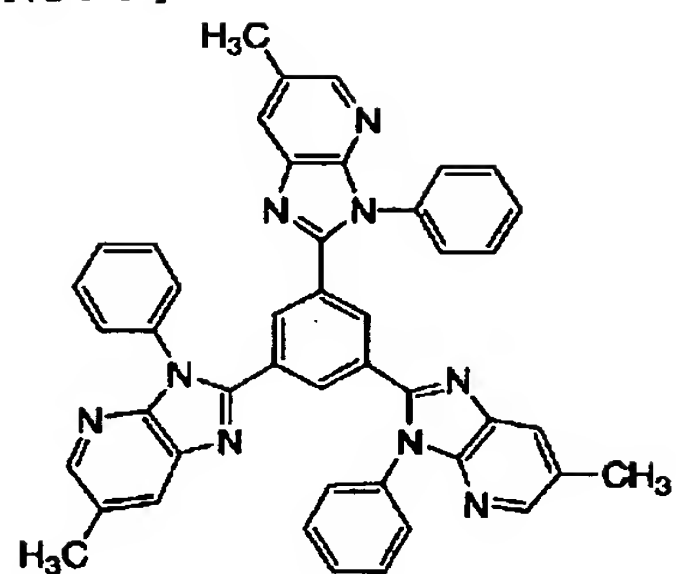


(viii)



(ix)

【化13】



(x)

上記化合物例のうち、好ましくは例示化合物 (i)、(ii)、(viii) である。

【0040】一般式(1)で表される本発明の化合物は、特公昭44-23025号公報、同48-8842号公報、特開昭53-6331号公報、特開平10-92578号公報、米国特許3,449,255号、同5,766,779号、J. Am. Chem. Soc., 94, 2414 (1972)、Helv. Chim. Acta, 63, 413 (1980)、Liebigs Ann. Chem., 1423 (1982)などに記載の方法を参考にして合成できる。

2)、Helv. Chim. Acta, 63, 413 (1980)、Liebigs Ann. Chem., 1423 (1982)などに記載の方法を参考にして合成できる。

【0041】<実施形態2>図2は本発明に係る白色発光を示す有機EL素子の断面構成を示している。上記実施形態1と相違する点は、素子が白色発光を示し、かつ、有機化合物層200の発光層30が、図2に示すように、少なくとも、互いに補色関係を有する発光波長ピークが550~600nmの黄色~橙色の発光を示す発光層24と、発光波長ピークが400~500nmの青色の発光を示す発光層26との積層構造を備えることである。

【0042】多層構造のこの発光層30の上には、電子輸送層28が形成されており、この電子輸送層28には、上記実施形態1と同様に化学式(1)で示される正孔ブロック機能を備えた電子輸送性の有機化合物が用いられている。

【0043】また、この電子輸送層28と共に本実施形態2の白色発光素子を実現可能な青色発光層26の材料

は、特に限られない。化学式(1)で示される化合物を電子輸送層28に用いれば、上述のようにこの化合物は現在知られている青色発光材料よりもHOMO準位が深いので、優れた正孔ブロック機能を発揮できる。

【0044】発光層24は、上記青色発光層26からの青色光(400nm~500nm程度)と補色関係にある波長(550nm~600nm程度)の発光を示す材料であれば特に限定されない。一例を挙げれば、ルブレンを用いることができる。

【0045】上述のように黄色~橙色の発光については、既にある程度高効率で色純度の高い発光が実現されているが、青色発光については色純度、発光効率の点で十分な特性が達成されていない。しかし、図2に示すように青色発光層26と接する位置に本実施形態2に係る電子輸送層28を形成することで、この電子輸送層28が青色発光層26に対して高い正孔ブロック機能を発揮し、青色発光層26における青色の発光効率、色純度が高められている。このため、素子全体としては、色ずれのない良好な白色発光が得られている。

【0046】以上のような構成により、実施形態2に係る有機EL素子は、黄色発光層24及び青色発光層26に対し、陽極12からホール注入層20及びホール輸送層22を介して正孔を注入し、陰極14から電子輸送層28を介して電子を注入する。上述のように電子輸送層28は正孔ブロック機能を備えているので、陽極12から発光層に到達した正孔は電子輸送層28を通り抜けることができず、陰極14に到達して失われることがない。従って、発光層24及び26に注入された電子と正孔とはこの各発光層24及び26中で効率的に再結合することができる。そして再結合によって、黄色発光化合物及び青色発光化合物がそれぞれ励起され、補色関係にある550nm~600nmの光と、400nm~500nmの光とが得られ、これらが加色され、素子から白色光が射出される。

【0047】ここで実施形態2において、積層構造の有機発光層30として、青色発光層26、黄色発光層24を例に挙げて説明したが、補色関係にあれば各発光層での発光色はこれら青と黄色には限られない。そしてその場合においても、陰極と発光層との間に上述のように正孔ブロック機能を備えた電子輸送層を設けることで良好な特性の白色発光素子を実現することができる。また、有機発光層30は、積層構造により白色発光を実現する構成に限らず、例えば青色発光層中に黄色発光材料をドーピングし、単一層にて加色による白色光を得る構成を採用してもよい。この場合においても、正孔ブロック機能を備えた上記電子輸送層をその発光層と陰極との間に設けることで発光効率の向上と、色ずれ防止が可能となる。

【0048】以上に説明した実施形態1及び2において、化学式(1)で表される基本骨格を持つ有機材料を

電子輸送層として、例えば化学式(5)に示される化合物が採用可能であるがこれだけに限定されるものではない。また、青色発光層には、本実施形態1及び2では、一例として化学式(4)の有機化合物を用いているが、400nm~500nmに発光スペクトルのピークを有する他の有機化合物を使用しても、同様の効果が得られる。また、本実施形態1及び2において、色素をドーピングすることなく青色発光を得たが、青色発光層において色素をドーピングした構成を採用してもよい。陰極14にはLiF/Al電極を用いたが、アルカリフッ化物、アルカリ酸化物あるいは金属をドーピングした有機層を電子注入層として用いても良い。一方、ホール輸送層22と陽極12の間にCuPcをホール注入層20として用いたが、スターバーストアミン、バナジウム酸化物等を正孔注入層として用いても良い。

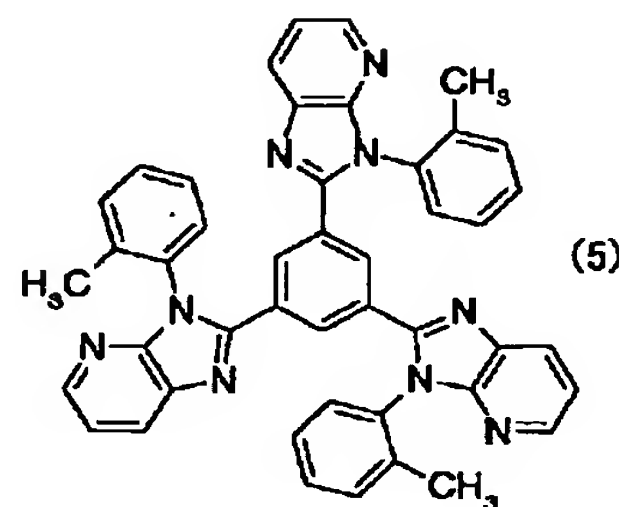
【0049】

【実施例】(実施例1)次に、実施例1に係る青色発光素子について説明する。素子構成は上述の図1と同じである。

【0050】ITOの透明電極12が予め形成されているガラス基板10上に、真空蒸着(真空度: 3×10^{-7} Torr: 1 Torr \equiv 133 Pa)により、正孔注入層(CuPc)20を15nm、正孔輸送層22としては、上述の化学式(2)で示される化合物の一つとして上記化学式(3)に示すTPTEを用い、これを45nm堆積した。その後、青色発光層26として上記化学式(4)で表される有機化合物を20nm蒸着した。

【0051】さらに、電子輸送層28として、上述の一般式(1)で表される基本骨格の有機材料として、下記化学式(5)

【化14】



で示される化合物(上述の式(ii)と同じ)を用い、これを40nm蒸着した。

【0052】さらにこの後、LiFを0.5nm、Alを150nm蒸着し金属電極14を形成し、素子部を作製した。

【0053】この素子部が形成されたものを、高真空排気したチャンバーに搬送し、チャンバー内を窒素置換した後、エポキシ樹脂を用いて金属製の封止キャップの端部を透明電極の表面に接着し密封した。得られた素子の1画素の発光面積は 2.5×2.5 mmである。

【0054】この素子に $11\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流電流を流したところ、 $600\text{cd}/\text{m}^2$ という高輝度の発光を得た。発光色は、CIE色度座標において $X=0.179$ 、 $Y=0.303$ であった。この実施例1に係る素子のELスペクトルを図3に示す。480nm付近のピークが化学式(4)に示した有機化合物からの発光ピークであるが、これ以外に、420nm付近にもピークが観測されるが、これは正孔輸送層に用いた上記化学式

(3)に示すTPTEからの発光のピークである。

【0055】(実施例2)実施例2として、上記化学式(5)に示す有機化合物を正孔ブロッキング層として用いた場合を示す。

【0056】ITOの透明電極が予め形成されているガラス基板上に、真空蒸着(真空度: $3\times 10^{-7}\text{Torr}$: $1\text{Torr}\approx 133\text{Pa}$)により、正孔注入層(CuPc)を15nm、正孔輸送層22として化学式

(3)で示される有機化合物(TPTE)を45nm堆積した。その後、青色発光層として化学式(4)で示される有機化合物を20nm蒸着した。さらに、電子輸送機能を備えた正孔ブロッキング層として、化学式(5)で示される有機化合物を10nm蒸着した。次いで、電子輸送層としてAlqを30nm蒸着した。さらにその後、LiFを0.5nm、Alを150nm蒸着し、金属電極を形成し、素子部を作成した。

【0057】この素子部が形成されたものを、高真空排気したチャンバーに搬送し、チャンバー内を窒素置換した後、エポキシ樹脂を用いて金属製の封止キャップの端部を透明電極の表面に接着し密封した。素子構成は、上述の図1において、青色発光層26とAlqからなる電子輸送層28との間に電子輸送層兼用の正孔ブロッキング層を備えた構成に該当する。得られた素子の1画素の発光面積は $2.5\times 2.5\text{mm}$ である。

【0058】この素子に $11\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流電流を流したところ、 $400\text{cd}/\text{m}^2$ の高輝度の発光が得られた。発光色は、CIE色度座標において $X=0.187$ 、 $Y=0.310$ であった。この実施例2に係る素子のELスペクトルを図4に示す。480nm付近のピークが化学式(4)に示した有機化合物からの発光ピークであるが、これ以外に、420nm付近にもピークが観測されるが、これは正孔輸送層に用いた上記化学式(3)に示すTPTEからの発光のピークである。また、電子輸送層に用いたAlqに起因した発光は特に認められなかった。

【0059】(比較例1-1)比較例1-1として、電子輸送層の部分にAlqを用いた以外は、上記実施例1と同じ構造の素子を作製した。この素子に $11\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流電流を流したところ、 $330\text{cd}/\text{m}^2$ の発光を得た。発光色は、CIE色度座標において $X=0.216$ 、 $Y=0.373$ であり、青白色であった。ELスペクトルを図5に示す。図5には、比較のため、実施例

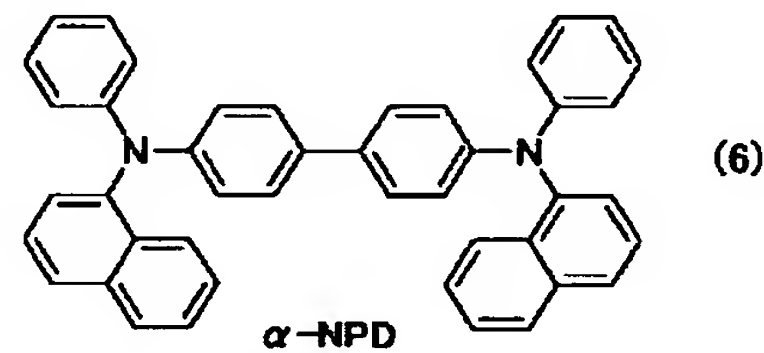
1及び実施例2で得られたスペクトルと比較例1-1をそれぞれ示している。比較例1-1のスペクトルの490nmおよび420nm付近のピークの現れ方は、上記図3、図4の実施例1及び2と同様であるが、比較例1-1では、長波長側の発光強度が実施例1、2に比べて強くなっている。これは、比較例1-1において、発光層と接して形成された電子輸送層のAlqからの発光によるものである。

【0060】このように、一般的な電子輸送材料であるAlqを電子輸送層に用いた場合、青色発光層だけでなく、Alqからの発光も生じてしまい、純粋な青色発光を得ることができないことがわかる。

【0061】また、図6は、実施例1及び2と比較例1-1でそれぞれ得られた素子の発光色の色度座標であり、図6からも実施例1及び実施例2は比較例1-1に比べて理想的な青色に近づいていることがわかる。

【0062】(比較例1-2)比較例1-2として、正孔輸送層の部分に下記化学式(6)

【化15】



に示す $\alpha\text{-NPD}$ を用いた以外は上記実施例1と同じ構造の素子を作成した。この素子に $11\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流電流を流したところ、 $570\text{cd}/\text{m}^2$ の発光を得た。発光色はCIE色度座標において、 $X=0.178$ 、 $Y=0.285$ であった。ELスペクトルを図7に示す。図7に示されるように比較例1-2において490nm付近にピークを有する発光が実現されているが、この素子を定電流下($11\text{mA}/\text{cm}^2$)で発光させた状態で高温槽内で徐々に温度を上げていったところ、 100°C を超えたところで急激に輝度が低下してしまった。

【0063】一方、実施例1で作成した化学式(3)に示すTPTEを正孔輸送層に用いた素子は、同様の条件で 120°C においても輝度の低下を示さなかった。このことから、電子輸送層に化学式(1)で示される化合物を用いると共に、一般式(2)で示される化合物を正孔輸送層に用いて有機EL素子を作成することで、素子の耐熱性を向上できることがわかる。

【0064】(実施例3)次に、実施例3に係る白色発光素子について説明する。素子構成は上述の図2と同じである。

【0065】ITOの透明電極12が予め形成されているガラス基板10上に、真空蒸着(真空度: $3\times 10^{-7}\text{Torr}$: $1\text{Torr}\approx 133\text{Pa}$)により、正孔注入層(CuPc)20を15nm、正孔輸送層(TPT

E) 22を40nm堆積した。次いで、黄色発光層として、TPTEをホストにルブレンを5%ドープした層を5nm、真空同時蒸着により形成した。その後、青色発光層として、上記化学式(4)で表される有機化合物を40nm蒸着した。

【0066】さらに、電子輸送層28として上述の化学式(1)で表される基本骨格を持つ有機材料、ここでは、上記化学式(5)に示した有機化合物を20nm蒸着した。

【0067】さらにこの後、LiFを0.5nm、Alを150nm蒸着し金属電極14を形成し、素子部を作製した。この素子部が形成されたものを、高真空排気したチャンバーに搬送し、チャンバー内を窒素置換した後、エポキシ樹脂を用いて金属製の封止キャップの端部を透明電極の表面に接着し密封した。作成した素子の1画素の発光面積は2.5×2.5mmである。

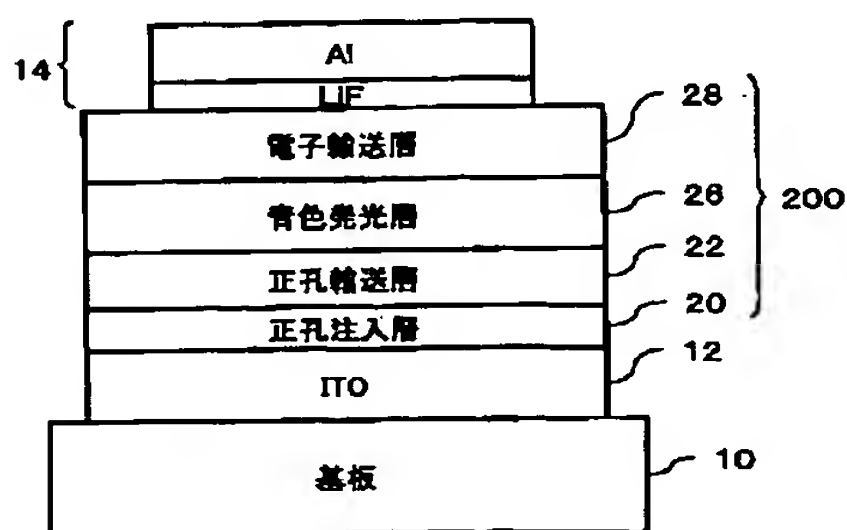
【0068】この素子に11mA/cm²の直流電流を流したところ、1100cd/m²の発光を得た。発光色は、CIE色度座標においてX=0.3091、Y=0.402の白色であった。

【0069】(比較例2) 比較例2として、電子輸送層28の部分にAlqを用いた以外は、上記実施例2と同じ構造の素子を作製した。この素子に11mA/cm²の直流電流を流したところ、900cd/m²の発光を得た。発光色は、CIE色度座標においてX=0.314、Y=0.438であり、黄白色であった。

【0070】図8に、実施例3および比較例2で作製された素子から得られた発光色のCIE色度座標を示す。実施例3は、比較例2と同様の素子構造でありながら、電子輸送層28に化学式(1)の化合物を用いたことで、良好な白色発光を示すことがわかる。

【0071】

【図1】



*【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、有機化合物層として、少なくとも正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を備える有機EL素子において、電子輸送層が優れた正孔ブロッキング機能を発揮し、また正孔輸送層が優れた正孔輸送性を発揮する。従って、発光層において電子と正孔とを効率的に再結合させることができ、発光色の純度、特に本発明の電子輸送層を青色発光層と隣接させることで青色純度を向上させることができる。また青色と補色関係の黄色発光層を設ければ良好な白色発光を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態1及び実施例1に係る有機EL素子の概略構成を示す図である。

【図2】 本発明の実施形態2及び実施例3に係る有機EL素子の概略構成を示す図である。

【図3】 実施例1に係る青色発光有機EL素子の発光スペクトルを示す図である。

【図4】 実施例2に係る青色発光有機EL素子の発光スペクトルを示す図である。

【図5】 実施例1及び2と比較例1に係る青色発光有機EL素子の発光スペクトルの比較図である。

【図6】 実施例1及び2と比較例1の有機EL素子で得られた青色光のCIE座標を示す図である。

【図7】 比較例1-2に係る青色発光有機EL素子の発光スペクトルを示す図である。

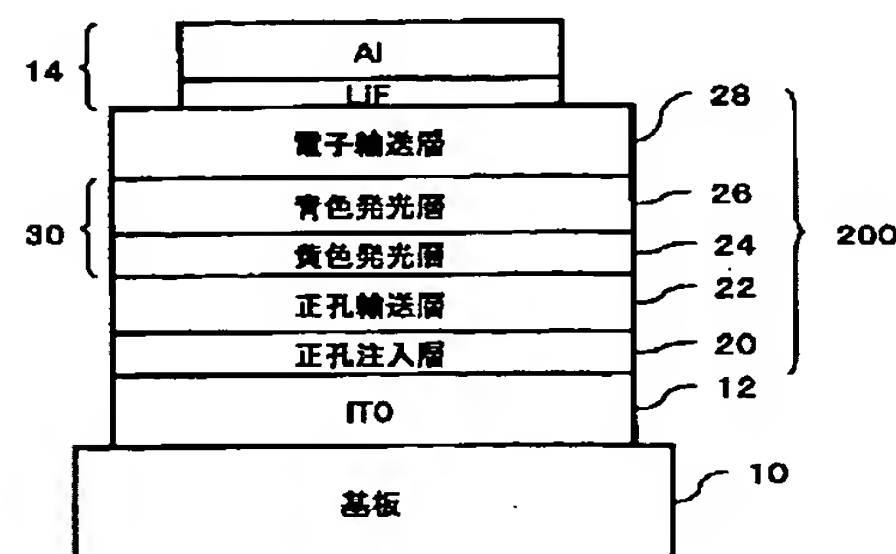
【図8】 実施例3及び比較例2の有機EL素子により得た白色光のCIE座標を示す図である。

【符号の説明】

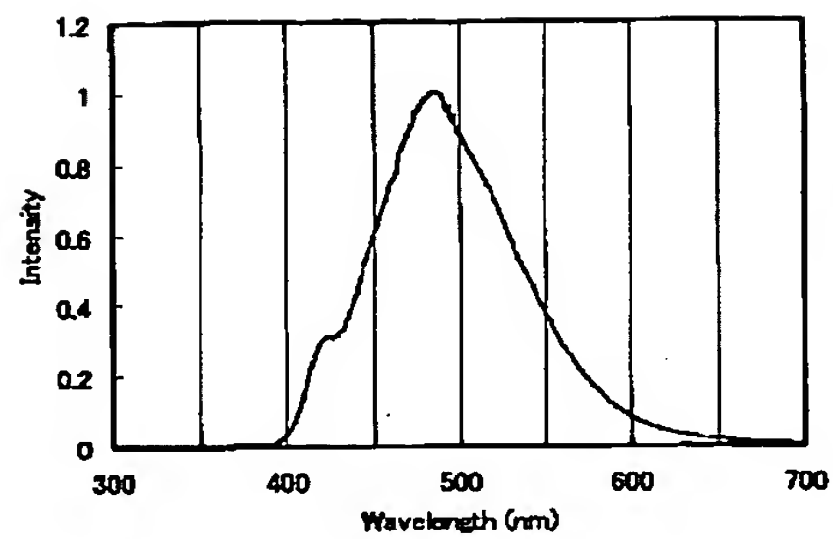
10 基板、12 陽極、14 陰極、20 ホール注入層、22 ホール輸送層、24 黄色発光層、26 青色発光層、28 電子輸送層、30 有機発光層。

*

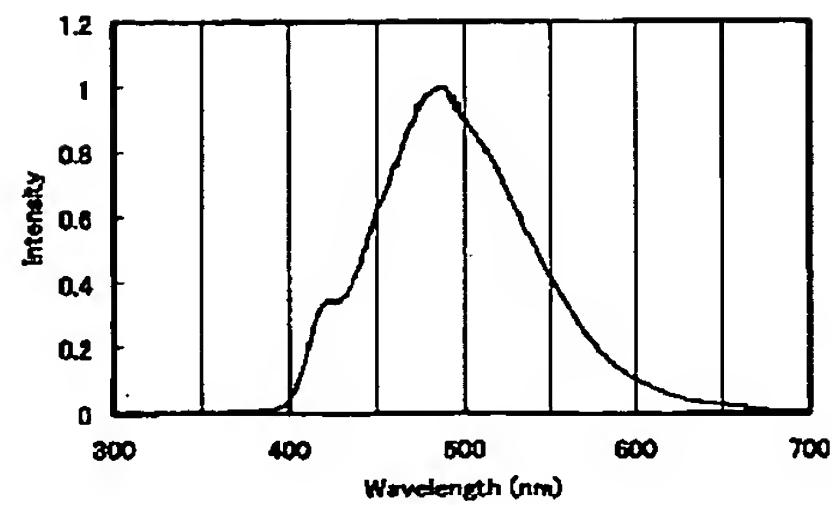
【図2】



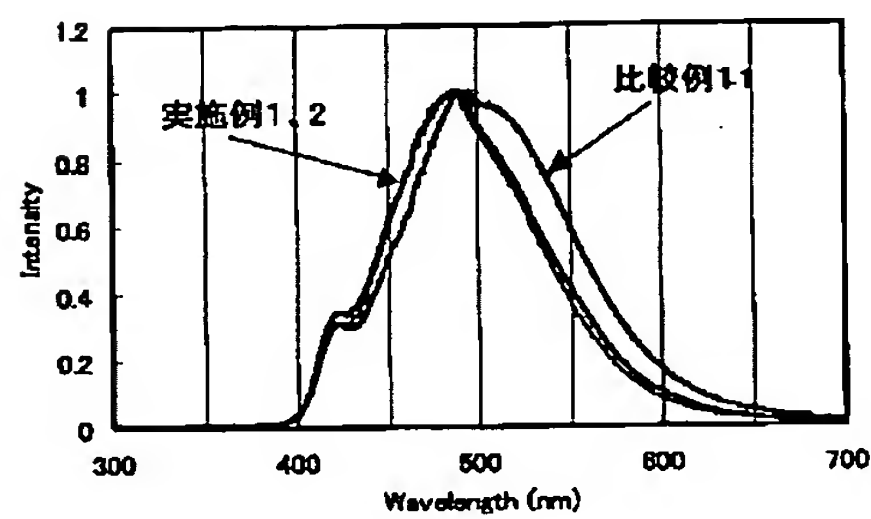
【図3】



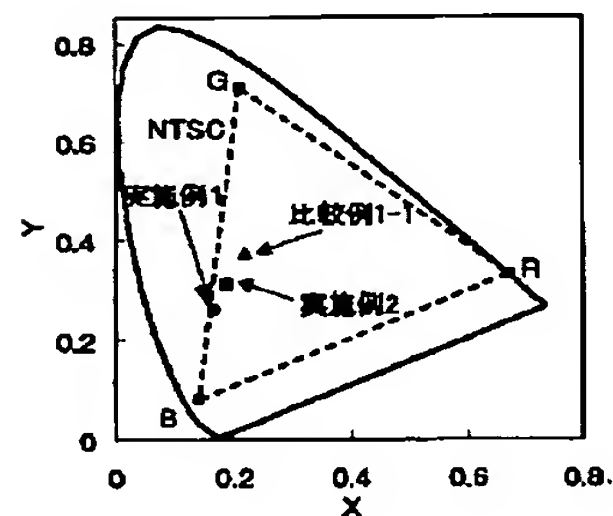
【図4】



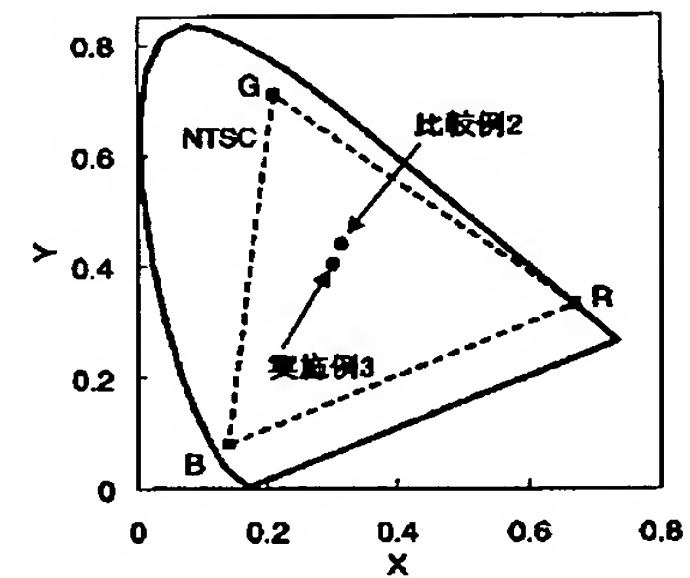
【図5】



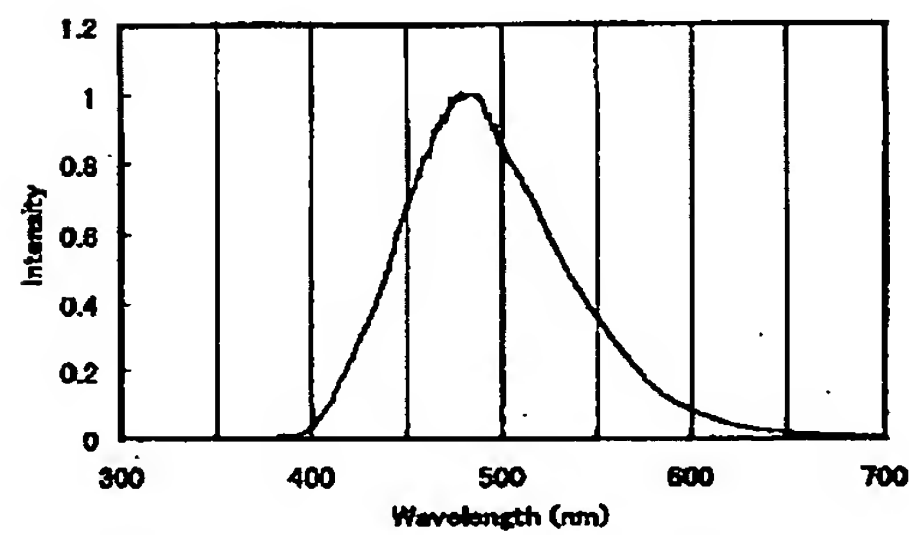
【図6】



【図8】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 野田 浩司
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 三浦 篤志
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 大脇 健史
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 岡田 久
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(72)発明者 五十嵐 達也
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 BB01
BB04 CA01 CB01 DA01 DB03
EB00